

# 多孔介质双分子反应溶质运移实验与模拟研究

钱家忠<sup>1</sup>, 刘咏<sup>2</sup>, 张勇<sup>3</sup>, 孙澎涛<sup>4</sup>

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009; 2. 合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽合肥 230009;  
3. 沙漠研究所, 美国拉斯维加斯 89119; 4. 内华达大学拉斯维加斯分校数学科学系, 美国拉斯维加斯 89154)

**摘要:** 多孔介质中化学作用对溶质运移具有重要影响. 为了揭示反应性溶质运移机理, 保持多孔介质不变, 以胺和 1,2-萘醌-4-磺酸钠双分子化学反应为例, 分别开展了非反应及反应条件下不同流速溶质运移实验和数值模拟研究. 主要结论如下: ①改进的反应性对流弥散模型能模拟双分子反应中溶质运移行为; 模型可行, 具有较高的精度; 0.4 mL/s 和 0.8 mL/s 流速下生成物峰值浓度相对误差分别为 1.2% 及 0.8%. ②利用对流弥散模型可以评估非反应物运移弥散系数, 可为反应性溶质运移弥散系数识别提供技术参考. ③随流量增大, 模型参数  $m$  减小, 而  $\beta_0$  则增大; 此外, 同一物质在保持相同流量下, 作为反应物出现时, 其弥散系数略高于非反应物质的弥散系数, 其作用机理有待进一步研究.

**关键词:** 多孔介质; 双分子化学反应; 溶质运移; 弥散系数; 实验

**中图分类号:** P641 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2013.02.003

**引用格式:** Qian Jiazhong, Liu Yong, Zhang Yong, et al. Experimental and numerical simulation of bimolecular reactive transport in porous media[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(2):104-109.

钱家忠, 刘咏, 张勇, 等. 多孔介质双分子反应溶质运移实验与模拟研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(2):104-109.

## Experimental and numerical simulation of bimolecular reactive transport in porous media

QIAN Jiazhong<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>2</sup>, ZHANG Yong<sup>3</sup>, SUN Pengtao<sup>4</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;  
2. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;  
3. Desert Research Institute, Las Vegas, NV 89119, USA;  
4. Department of Mathematical Sciences, University of Nevada, Las Vegas, NV 89154, USA)

**Abstract:** Chemical properties in a porous media have an important effect on solute transport. To study the solute transport affected by chemical reaction and flow rates, the properties of porous media were kept unchanged, and a case study of bimolecular reactive transport was conducted by using 1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid and aniline. Batch experiments and numerical simulations were conducted under different flow conditions, respectively. The main conclusions are as follows: ① The modified ADRE (advection-dispersion-reaction equation) model is feasible for bimolecular reactive transport with higher accuracy. The

收稿日期: 2012-11-23; 修回日期: 2012-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(41272251), 合肥工业大学创新群体计划项目(2009HGXC0233)资助.

作者简介: 钱家忠(通讯作者), 男, 1968年生, 教授. 研究方向: 地下水污染防治. E-mail: qjiazhong@gmail.com

experimental results for reactive solute transport are in good agreement with those from the model of modified ADRE under the two different seepage velocities; the relative errors for the peak concentration of the product are 1.2% at 0.4 mL/s and 0.8% at 0.8 mL/s. ② The dispersion coefficient is identified for non-reactive transport by ADRE which can provide a technological reference to determine the dispersion coefficient for reactive transport. ③ With the increase of flow rates, the values of  $m$  decrease, while the values of  $\beta_0$  increase; in addition, the dispersion coefficients for reactive transport are slightly larger than that of non-reactive transport for the same solute at the same flow flux. Further mechanism study is needed.

**Key words:** porous media; bimolecular reaction; solute transport; dispersion coefficient; experiment

## 0 引言

多孔介质地下水中溶质所发生的化学反应量化是对其进行科学评价和有效治理的前提<sup>[1-2]</sup>. 反应性溶质运移研究有两个难点: 一是反应性溶质运移模型参数的确定<sup>[3]</sup>, 另一为传统的对流弥散方程往往出现产物浓度的过度预报<sup>[4]</sup>. 对此, Ederly 等<sup>[5]</sup>发展一种粒子追踪模型, 取得较为满意的结果. 然而, 也有研究表明传统的反应性对流弥散方程(advection-dispersion-reaction equation, ADRE)尽管存在一些限制, 但迄今为止, 它仍是一种基本模拟方法<sup>[6]</sup>. Raju 等<sup>[7]</sup>进行了胺(AN)和 1,2-萘醌-4-磺酸钠(NQS)反应溶质运移研究, 二阶反应系统采用常数处理, 如  $r = kc_{ACB}$ ,  $k$  为常数, 结果显示生成物峰值浓度模拟值比实验值高出 40%. Gramling 等<sup>[8]</sup>开展了  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  和  $\text{CuSO}_4$  的双分子反应运移实验和解析研究, 二阶反应常数同样采用常系数处理, 结果生成物峰值浓度比实验值高出 20%. 文献[4]作者利用文献[8]的实验数据, 将二阶反应率如  $r = \beta_0 t^{-m} c_{ACB}$  处理为时间函数, 模拟精度有较大提高(峰值浓度的最大误差约 12%), 不足在于模型涉及 3 个参数, 同时拟合有难度, 此外反应性溶质运移参数随流量变化规律尚未清楚. 故本文选择 AN 和 NQS, 分别开展非反应和反应性溶质运移实验与模拟, 研究溶质在非反应和反应运移过程中弥散系数变化情况, 以便进一步研究如何确定参数和提高 ADRE 模拟精度.

## 1 实验与方法

### 1.1 实验装置

如图 1 所示, 实验装置由进水箱、实验物理模型主体、出水箱、测压管 4 部分组成. 进水装置由一个可以调节高度的水箱及进水连接管组成, 在反应性实验过程中进水系统还有一个供应其中一种反应物

(苯胺溶液)的大水箱. 出水系统是由出水箱和与之连接的出水管组成. 实验模型的主体是由一根有机玻璃管(直径为 4 cm, 长 100 cm)和一个固定支架组成, 玻璃管内可以充填不同粒径的石英砂, 以构成不同的介质.



图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set up

### 1.2 实验材料

实验中配制溶液的水为去离子水. 选用了粒径为 2~3 mm 石英砂充填实验柱, 用木锤捣实, 以构造出多孔介质.

### 1.3 实验步骤和检测

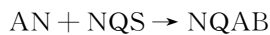
- (I) 实验前检查装置(见图 1)的密闭性;
- (II) 配制浓度为 0.2 mmol/L 的 AN 和 NQS 溶液, 分别开展不同流速非反应溶质运移实验;
- (III) 分别开展不同流速反应性溶质运移实验:
  - ①将 NQS 溶液注入实验装置中至溢流槽溢流, 用夹子夹紧连接管先不让其流动, 此时分别在 10, 50, 100 cm 处取样测定吸光度值, 等它们一致, 表明装置内 NQS 的浓度均匀;
  - ②将配置好的 AN 溶液倒入高架上的水箱中, 然后打开高架水箱的开关将苯胺放入进水箱至溢流;
  - ③打开夹子, 开始实验, 并计时;
  - ④在水流下游 100 cm 处设置采样点, 进行连续采样, 每次采样 0.5 mL, 取样对水流影响可以忽略, 密闭保存, 以备分析;
  - ⑤变换流速, 重复上面的步

骤进行下一组的实验。

对于 AN, NQS, NQAB 这 3 种物质的检测, 我们采用紫外-可见分光光度计作为检测仪器 (752N 紫外-可见, 上海精密科学仪器有限公司), 实验精度为 0.001 mmol/L. 流量的测量用量筒进行, 精度为 0.1 mL.

## 2 理论基础

双分子化学反应可以表示成:



由于反应性溶质运移比较复杂, 我们先分别对 AN 以及 NQS 进行实验和模拟研究, 在此基础上, 再进一步研究反应性溶质运移实验与模拟。

### 2.1 对流弥散方程

对流弥散方程 (简称 ADE) 经常被用来描述多孔介质地下水中溶质运移过程. ADE 模型被表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中,  $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  为溶质的浓度;  $D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  为溶质运移弥散系数;  $u/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$  为多孔介质中溶质运移平均流速. 利用式 (1) 可以分别模拟出本文实验中 AN 以及 NQS 运移过程, 并拟合出各自的水动力弥散系数。

### 2.2 双分子反应数学模型

双分子反应 (经常被表示为  $A + B \rightarrow AB$ ) 可用下列方程描述:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + M_i r_i \quad (2)$$

式中,  $c_i/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  是第  $i$  种化学物质的浓度 ( $i = A, B, AB$ );  $M_i$  是化学计量系数, 无量纲,  $M = -1$  代表反应物, 而  $M = +1$  则代表反应产物;  $r_i$  是单位时间单位面积上由化学反应引起的溶质变化率, 对于双分子反应,  $r_{AB} = -r_A = -r_B = r$ ,  $r = \beta c_A c_B$ , 其中,  $\beta$  为二级反应率系数, 单位  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

根据 Haggerty 等<sup>[9]</sup>的研究, 式 (2) 可被改进为 ADRE 模型, 即

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -u \frac{\partial c_A}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - \beta c_A (c_A + F_0 - E_0) \quad (3)$$

式中,  $E_0 = c_A + c_C$ ;  $F_0 = c_B + c_C$ ;  $\beta = \beta_0 t^{-m}$ , 其中,  $\beta_0$  和指数  $m$  需要用实验数据进行校正。

式 (3) 中  $E_0, F_0$  可以通过以下方程求出解

析解<sup>[7]</sup>:

$$\frac{\partial F_0}{\partial t} = -v \frac{\partial F_0}{\partial x} + D \frac{\partial^2 F_0}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$F_0(x, t) = F_0, t = 0 \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} F_0(x, t) = 0, x = 0 \\ F_0(x, t) = F_0, x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中,  $F_0$  为反应物 B 与产物 C 的初始浓度之和, 其他符号意义同前. 类似地, 可以计算出  $E_0$  的值。

式 (3) 的初始条件和边界条件如下:

$$c_A(x, t) = c_0, t = 0 \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} c_A(x, t) = 0, x = 0 \\ c_A(x, t) = c_0, x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

式中,  $c_0$  为反应物 A 的初始浓度. 针对式 (3), (7), (8), 我们利用解非线性抛物方程的全隐式伽辽金有限单元法进行编程计算, 得到  $c_A(x, t)$ , 其详细原理方法可参见文献<sup>[10]</sup>. 再根据下面公式, 我们可以进一步得到  $c_B(x, t)$  以及  $c_C(x, t)$ :

$$c_B(x, t) = F_0(x, t) - E_0(x, t) + c_A(x, t) \quad (9)$$

$$c_C(x, t) = E_0(x, t) - c_A(x, t) \quad (10)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 非反应溶质弥散系数的确定

AN 和 NQS 在单独实验的情况下, 可作为非反应溶质处理, 其弥散系数的确定, 对研究其反应运移可提供重要参考. 为了研究 AN 和 NQS 的运移弥散系数变化机理, 我们分别开展了 3 种不同流量下的实验, 并利用 ADE 模型对实验结果进行数值模拟, 模拟和实验结果对比见图 2.

图 2(a), (b), (c) 分别为 AN 在 0.4, 0.6 和 0.8 mL/s 流量下的对比曲线; 而图 2(d), (e), (f) 分别为 NQS 在不同流量下实验值与模拟值的对比曲线. 模拟对比结果显示, 不同流量下, 尽管在实验开始和结尾阶段存在一定误差, 如图 2(b), (e) 等, 但总体上, 实验值与模拟值拟合程度较高. 不同流量下模拟得到的弥散系数见表 1. 由表 1 可见: 同一介质、同一物质, 随流量增大, 其弥散系数增大; 同一介质、同样的流量、不同物质, 分子量大的, 其弥散系数稍小. 这些结论, 可为研究反应性溶质运移参数确定提供参考。

### 3.2 AN 和 NQS 反应运移实验与模拟结果

图 3 是流量为 0.4 mL/s 情况下, NQS (图中标注为 A) 和 AN (图中标注为 B) 发生反应生成 NQAB (图中标注为 AB) 的实验和模拟结果对比,

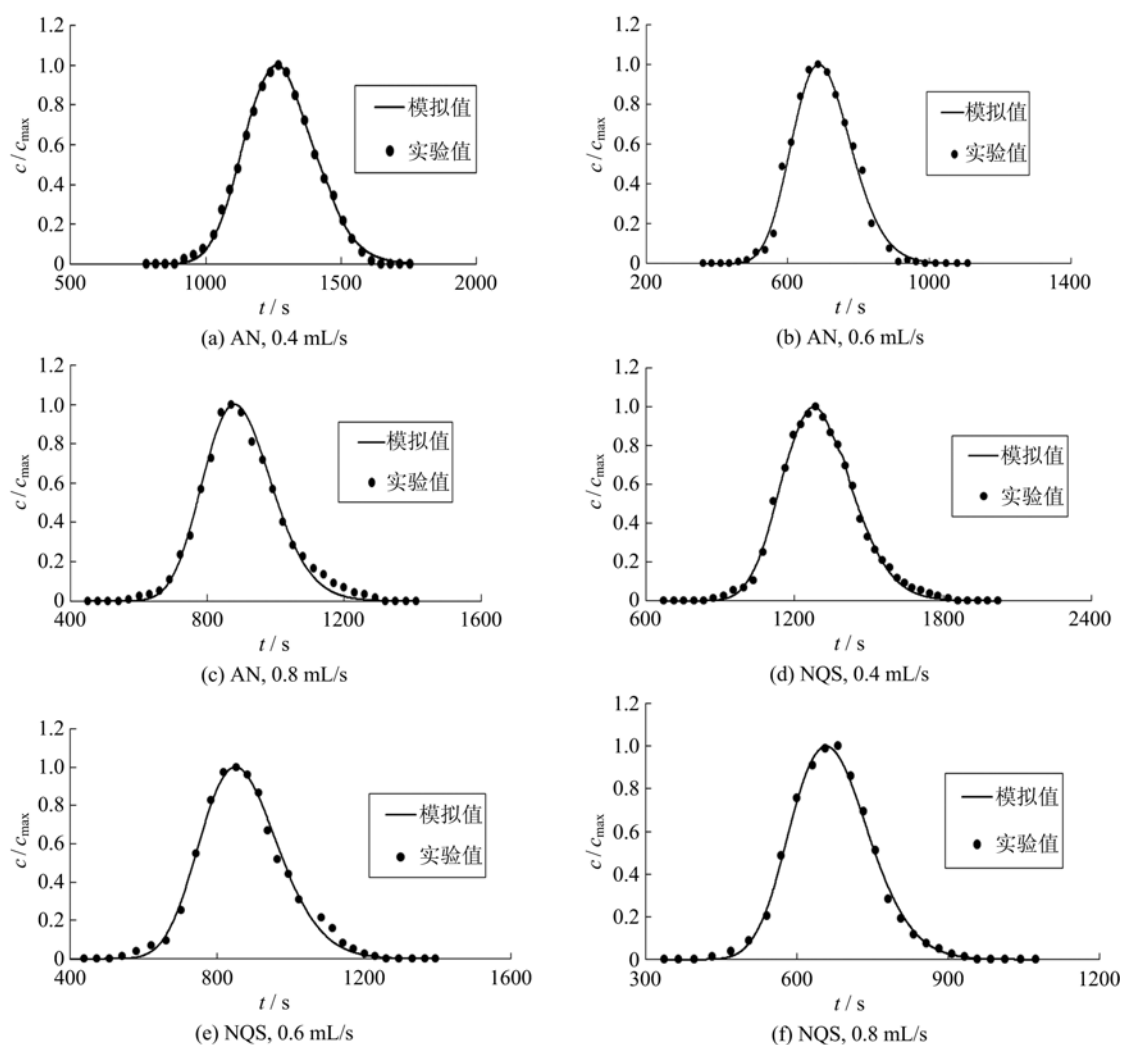


图 2 不同流量下 AN 和 NQS 运移拟合结果对比

Fig. 2 Comparison of AN and NQS fitted under the different flow rates

表 1 不同流量下非反应性溶质运移拟合参数

Tab. 1 The measured and simulated parameters for the non-reactive tracer transport under different flow rates

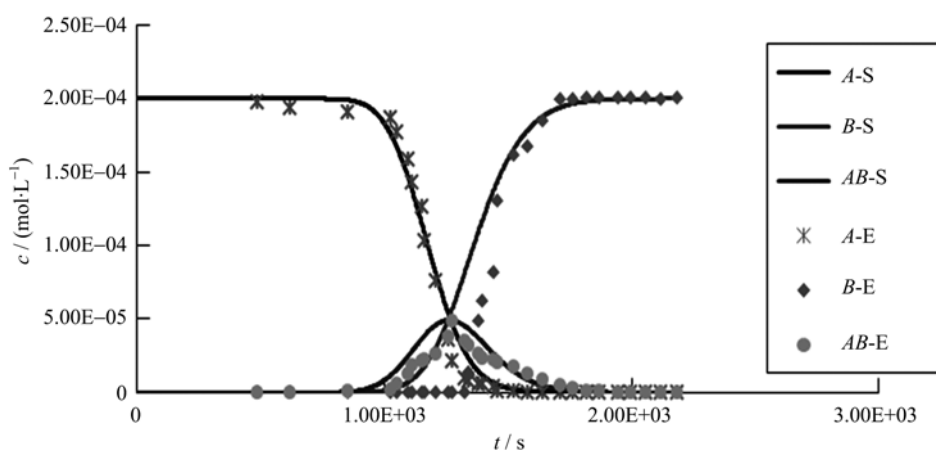
化学试剂	流量 $/(mL \cdot s^{-1})$	弥散系数 $/(m^2 \cdot s^{-1})$	流量 $/(mL \cdot s^{-1})$	弥散系数 $/(m^2 \cdot s^{-1})$	流量 $/(mL \cdot s^{-1})$	弥散系数 $/(m^2 \cdot s^{-1})$
AN	0.4	$3.98e-006$	0.6	$7.22e-006$	0.8	$1.03e-005$
NQS	0.4	$3.92e-006$	0.6	$7.18e-006$	0.8	$1.02e-005$

其中后缀 S 为模拟值, 后缀 E 为实验值. 由图 3 可见, 反应物和生成物拟合精度总体上比较好, 生成物峰值浓度拟合值略高于实验值, 拟合值比实验值高出 1.2%, 这一结果较文献[7-8]有明显提高. 此外, B-S 较 B-E 有明显的早到现象, 其机理有待今后进一步研究.

图 4 是流量为 0.8 mL/s 情况下反应性溶质运移穿透实验与模拟结果对比. 图 4 中的标注符号意义同图 3. 由图 4 可见, 与上面结果类似, 反应物和

生成物拟合精度总体上比较好, 生成物峰值浓度拟合值略高于实验值, 拟合值比实验值高出 0.8%. 结果较文献[7-8]有明显提高. 与图 3 结果类似, B-S 较 B-E 有明显的早到现象, 其机理有待今后进一步研究.

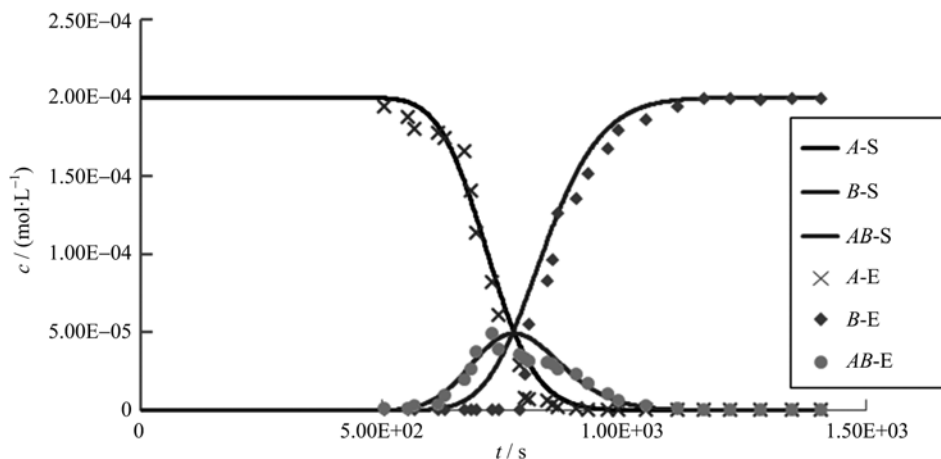
表 2 是两种不同流量下的反应性溶质运移参数. 表 2 显示: 同一物质, 随流量增大, 其弥散系数增大; 不同物质, 随分子量增大, 弥散系数减小. 对比表 1 和表 2 可见, 同一物质、同一流速, 在作为非反应



A-S, B-S and AB-S stand for the simulated values of NQS, AN, NQAB, respectively;  
A-E, B-E and AB-E stand for the experimental values of NQS, AN, NQAB, respectively

图 3  $q = 0.40 \text{ mL/s}$ , 100 cm 处反应性溶质运移穿透曲线拟合图

Fig. 3 Breakthrough curves for reactive transport at 100 cm and  $q = 0.40 \text{ mL/s}$



A-S, B-S and AB-S stand for the simulated values of NQS, AN, NQAB, respectively;  
A-E, B-E and AB-E stand for the experimental values of NQS, AN, NQAB, respectively

图 4  $q = 0.80 \text{ mL/s}$ , 100 cm 处反应性溶质运移穿透曲线拟合图

Fig. 4 Breakthrough curves for reactive transport at 100 cm and  $q = 0.80 \text{ mL/s}$

表 2 不同流量下反应性溶质运移拟合参数

Tab. 2 Simulated parameter for reactive transport under different flow rates

流量 $/( \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} )$	水动力弥散系数 $D / ( \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} )$			$m$	$\beta$ $/( \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-(1-m)} )$
	AN	NQS	NQAB		
0.4	$7.50 \times 10^{-6}$	$6.55 \times 10^{-6}$	$6.50 \times 10^{-6}$	0.50	422
0.8	$1.20 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$	0.46	438
1.2	$3.50 \times 10^{-5}$	$2.65 \times 10^{-5}$	$2.50 \times 10^{-5}$	0.37	475

物和反应物出现时,其水动力弥散系数也不同,作为反应物出现时,其弥散系数略高于非反应物质。

### 3 结论

通过非反应性和反应性溶质运移实验和模拟研

究,得出主要结论如下:

(I) 改进了 ADRE 模型,并通过发展一种非线性抛物方程的全隐式伽辽金有限单元法,能求解模拟双分子反应中反应物和生成物运移行为,模型可行,具有较高的精度;

(II) 利用 ADE 模型可以评估非反应物运移弥散系数, 可为反应性溶质运移弥散系数识别提供技术参考;

(III) 随流量增大, ADRE 模型中参数  $m$  减小, 而  $\beta_0$  则增大, 其变化原因有待进一步揭示.

上述结论可为复杂条件下反应性溶质运移机理与模拟研究提供基础和技术参考.

#### 参考文献(References)

- [1] Zhang Congzhi, Zhang Jiabao, Xu Shaohui, et al. Numerical simulation of reactive solute transport in saturated column of different soils [J]. *Advances in Water Sciences*, 2008, 19(4): 35-42.  
张丛志, 张佳宝, 徐绍辉, 等. 反应性溶质在不同质地饱和土柱中运移的数值模拟 [J]. *水科学进展*, 2008, 19(4): 35-42.
- [2] Qian Tianwei, Li Shushen, Wu Guibin. Advances in study on transport models of multicomponent reacting solutes in groundwater [J]. *Advances in Water Sciences*, 2002, 13(1): 116-121.  
钱天伟, 李书绅, 武贵宾. 地下水多组分反应溶质迁移模型的研究进展 [J]. *水科学进展*, 2002, 13(1): 116-121.
- [3] Kapoor V, Jafvert C T, Lyn D A. Experimental study of bimolecular reaction in Poiseuille flow [J]. *Water Resource Research*, 1998, 34(8): 1997-2004.
- [4] Sanchez-Vila X, Fernandez-Garcia D, Guadagnini A. Interpretation of column experiments of transport of solutes undergoing an irreversible bimolecular reaction using a continuum approximation [J]. *Water Resource Research*, 2010, 46: W12510; doi:10.1029/2010WR009539.
- [5] Edery Y, Scher H, Berkowitz B. Particle tracking model of bimolecular reactive transport in porous media [J]. *Water Resources Research*, 2010, 46: W07524; doi:10.1029/2009WR009017.
- [6] Sanchez-Vila X, Fernandez-Garcia D, Guadagnini A. Conditional probability density functions of concentrations for mixing controlled reactive transport in heterogeneous aquifers [J]. *Math Geoscience*, 2009, 41: 323-351.
- [7] Raje D S, Kapoor V. Experimental study of bimolecular reaction kinetics in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1234-1239.
- [8] Gramling C M, Harvey C F, Meigs L C. Reactive transport in porous media: A comparison of model prediction with laboratory visualization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 2508-2514.
- [9] Haggerty R, Harvey C F, Freiherr von Schwerin C, et al. What controls the apparent timescale of solute mass transfer in aquifers and soils?: A comparison of experimental results [J]. *Water Resource Research*, 2004, 40: W01510; doi:10.1029/2002WR001716.
- [10] Sun P T, Chen L, Xu J C. Numerical studies of adaptive finite element methods for two dimensional convection-dominated problems [J]. *Journal of Scientific Computing*, 2010, 43: 24-43.